

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-227212

(43)Date of publication of application : 10.09.1990

(51)Int.Cl.

B29B 11/14
// C08J 5/24(21)Application number : 01-
049624(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO
LTD

(22)Date of filing :

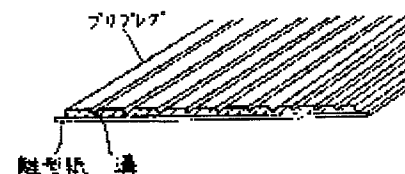
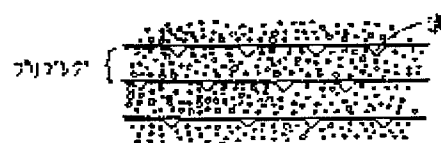
28.02.1989 (72)Inventor : ASADA SHIRO
TAKIGUCHI IKURO
AGATA AKIRA
HATTORI TOSHIHIRO

(54) PREPREG AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To keep the tackiness and deaerating properties of prepreg and remove voids in a formed set material by a method wherein a plurality of grooves, which are arranged continuously and longitudinally, are shaped on the surface of thermosetting resin prepreg reinforced by paralleled yarns.

CONSTITUTION: The shaping of grooves is performed by pressing a so-called groove roll, which has recessed and projected parts peripherally, against the surface of prepreg. In this case, either on-line groove shaping in the impregnating process of the prepreg or off-line groove shaping by after-working the prepreg, which has been once formed by a prepreg machine, with the similar grooved roll will do. At the groove shaping on the prepreg, the temperature of a preheating plate 14 is important and depends upon nip pressure, resin viscosity, the resin content in the prepreg, the thickness of the prepreg, the production speed of the prepreg and the like and is preferably 35-85° C and more preferably 40-60° C. The groove shaping method by pressing embossed paper having, for example, longitudinally



arranged recessed and projected parts is employed also except one with the grooved roll.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平2-227212

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)9月10日

B 29 B 11/14
// C 08 J 5/247729-4F
6845-4F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ブリブレグ及びその製造法

⑯ 特 願 平1-49624

⑰ 出 願 平1(1989)2月28日

⑱ 発 明 者 浅 田 史 朗 愛知県豊橋市牛川通4-1-2 三菱レイヨン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 滝 口 郁 朗 愛知県豊橋市牛川通4-1-2 三菱レイヨン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 縣 昭 愛知県名古屋市東区砂田橋4-1-60 三菱レイヨン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 服 部 敏 裕 愛知県名古屋市東区砂田橋4-1-60 三菱レイヨン株式会社内
 ⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

ブリブレグ及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 少くとも片面の表面に長手方向に連続して配列した複数の溝部を有する一方向引揃え繊維強化熱硬化型樹脂ブリブレグ。
2. 周方向に加工された凹凸部を有するロールにより、一方向引揃え繊維強化熱硬化型樹脂ブリブレグ表面に、長手方向に連続して配列した複数の溝を賦型することを特徴とする請求項1記載のブリブレグの製造法。

3. 発明の詳細な説明

＜産業上の利用分野＞

本発明は成形性に優れた新規な一方向引揃え繊維強化熱硬化型樹脂ブリブレグ(以下U Dブリブレグと略記)及びその製造法に関する。

＜従来技術＞

エポキシ樹脂をはじめとする熱硬化型樹脂を一方向に引揃えられた炭素繊維、アラミド繊維

をはじめとする補強繊維に含浸し半硬化状態としたU Dブリブレグは板バネ、ハニカム構造材料等の工業材料、釣竿、ゴルフシャフト等のスポーツレジャー用機材、さらに最近では航空機、自動車、船舶などの部材としても数多く利用されるようになってきた。

U Dブリブレグの成形は、金型によるコンプレッション成形、加圧釜によるオートクレーブ成形、真空バッグ成形、あるいはマンドレルにブリブレグを巻回積層し、その上にプラスチックフィルムテープを巻付けて成形するシートラップ成形等の方法によつて実施されている。これらの成形で共通する技術的課題は、いかにして成形硬化物中のボイドを無くするかということである。

これらのボイドは大きくは、

- ・ブリブレグ層内に発生する層内ボイド
- ・ブリブレグ層間に発生する層間ボイド

の二つに分けられる(第2図)。成形物の機械的特性に特に悪影響を及ぼすのは、比較的大き

く発生する層間ボイドである。ボイドの発生原因は、プリプレグ樹脂中に含まれていた水分や溶剤による揮発物、あるいは樹脂中に残存していた空気による泡などが挙げられるが、層間ボイドの最大の原因は積層時にプリプレグ層間に取込まれ、取残されてしまった空気溜りであると考えられる。そのため、オートクレーブなどで積層数の多い大型の成形品をボイドフリーの状態で得ようとする場合、積層プライ毎に積層時に取込まれた空気をピン先やカッター刃などで穴空けして追出したり、あるいは数プライ毎にプラスチックフィルムなどによりバグ掛けを行い真空脱気を行う空気抜き作業を必要とした。

一方、UDプリプレグをマンドレルに巻付けて成形する釣竿やゴルフシャフトなどの製造時に、タック性の過剰に強いものを用いると巻回時に空気を抱込み層間ボイドが多発するため、作業に支障を来さない程度にタック性を抑えたプリプレグを選択することがボイドの少ない良

てしまうなどの問題が有る。又、大型の航空機用部材としてUDプリプレグを利用するときオートレイアップマシンを使用する場合、ある程度以上のタック性がないと積層出来ないし、又真空引きによる脱気作業が度々必要となるとその都度機械を停止しなければならない。

すなわち、UDプリプレグとして望まれる特性は、適度なタック性を有し、なおかつ積層時の脱気性が良好なことである。本発明者等はこのタック性と脱気性の2つの特性を併せ持つUDプリプレグを鋭意検討の結果本発明に到つた。
 <課題を解決するための手段>

本発明の要旨は、少なくとも片面の表面に長手方向に連続して配列した複数の溝部を有する一方向引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグとその製造法にある。

以下図面により本発明を説明する。

第1図(A)は本発明のプリプレグの積層後の断面模式図、第1図(B)は離型紙上に担持された本発明のプリプレグの模式図を示す。

好な成形品を得るためのポイントとなつている。
 <発明が解決しようとする課題>

オートクレーブ成形における脱気作業は、多大の労力と時間を要し、又現実には層間の空気溜りを除去しきれずそのまま成形されて層間ボイドを発生させることも多い。ゴルフシャフトにおけるシートラップ成形では内層は $\pm 45^\circ$ にあらかじめUDプリプレグを積層してからパターンカットしてマンドレルに巻付けることが多いため、プリプレグのタック性が弱いと巻回時に積層部の接層が外れてしまうので、タック性を弱めることが出来ない。そのためこの $\pm 45^\circ$ 層間に空気溜りが発生し成形物にボイドを含むことも多い。

オートクレーブ成形の場合でもUDプリプレグの表面タック性を弱めると、積層時に層間に取込まれる空気溜りが発生する頻度は少くなりボイドフリーな良好な成形品を得易い。しかし一方でタック性が弱いために、曲面成形などを行う場合、積層しにくく、積層してもすぐ剥れ

本発明のプリプレグは第1図(B)で示した様にその表面に長手方向に連続した溝部を有しているため、第1図(A)の様にプリプレグを積層するとこの溝部が空気の通り道となつて空気溜りを生じない。成形時においてもこの溝部は空気や揮発物を含んだ樹脂の移動通路となり、溝周辺の繊維の横方向の移動もあつて最終的に層間ボイドのない良好な成形物を与える。

第3図は従来タイプのプリプレグを積層した時に生じる空気溜りの例を示す。第3図(A)で示した空気溜りを図中のX-X'断面で見ると第3図(B)の様な模式図で示される。第3図に見られるような空気溜りは少々押えても中々解消せず成形加圧時にも一部残つて層間ボイドとして成形物中に残存する。

本発明のプリプレグは表面タック性をかなり強化しても、溝が閉塞することがない限り手ヤローラーで軽く圧着積層するだけで空気溜りのほとんどない積層物を得られ、層間ボイドがほとんど見られない良好な成形品を得ることが出

来る。

本発明のアリアレグが有する溝の深さはアリアレグの厚さに対して15~70%より好ましくは20~50%が良い。溝のピッチは溝の深さにも依るが0.5~5mmより好ましくは1~3mmが良い。溝が浅過ぎると積層時にすぐに閉塞して本発明による効果を充分発揮出来ないし、又溝が深過ぎるとアリアレグの横方向の強さが小さくなり、裂け易くなると同時に成形品の表面に溝部の跡が残る場合があつて好ましくない。溝のピッチが小さ過ぎると賦型が困難であるのと必要とする溝の深さと幅を採れなくなり、積層時に閉塞する頻度が高くなつて本発明に適さないアリアレグとなつてしまう。逆にピッチが大き過ぎると面積当りの溝本数が少なくなつて空気溜りの発生頻度が高くなるのと同時に、積層物の成形時に空気や揮発物を含んだ樹脂の移動がスムーズにゆかず層間ボイドの多発を招く。

本発明のアリアレグの製造法は周方向に凹凸部を有する所謂溝付きロールをアリアレグ表面

賦型のための予熱プレートヒーター、15は溝付きロールである。このロールと14の予熱プレートの間にアリアレグがニップされて賦型される。16はカバー用ポリオレフィンフィルムの巻取り軸、17は製品の巻取り軸を示す。

第4図の装置においてアリアレグに溝を賦型する場合、14の予熱プレートの温度が重要であり、ニップ圧や樹脂の粘度、アリアレグの樹脂含有率、アリアレグ厚さ、生産速度などにも依るが35~85℃、より好ましくは40~60℃が良い。これは賦形の予熱温度が高過ぎると樹脂が絞出されて樹脂溜りが形成され横流れして樹脂含有率の不均一を招き、又、低過ぎると賦型が困難となる。

溝付ロールに依らず、例えば長手方向に配列した凹凸部を有するエンボス加工紙をアリアレグ表面に押付けるなどの溝賦形法によつても本発明のアリアレグを得ることが出来る。又、溝賦型を施さなくともアリアレグ化工程において繊維束と繊維束の間の部分に溝が形成されるこ

に押付ける方法である。その場合アリアレグ含浸工程においてオンラインで溝の賦型を行つても良いし、アリアレグマシンで一旦アリアレグとしたものを同様の溝付きロールで後加工するオフライン賦型でも良い。第4図にオンライン溝賦型法での本発明のアリアレグの製造装置の例を、又第5図に本発明で使用するのに好適な溝付きロールの表面加工の例を示す。

第4図中、1は繊維束の巻取しクリール、2はコーム、3はフィードニップロール、4は繊維束の開繊用バー、5は両面シリコン離型紙に熱硬化型樹脂をコーティングしたホットメルトレジンフィルム、6はホットメルトレジンフィルムのカバー用ポリオレフィンフィルムの巻取り軸、7は張力制御用のダンサーロール、8はロールが樹脂で汚れるのを防止するために使用するカバー用ポリオレフィンフィルム、9は含浸用予熱プレートヒーター、10、11、12は含浸用加熱ニップロール、13は冷却ロールを兼ねたトラクションニップロール、14は溝

ともあるが、こうした溝は小さく、又コントロールされて形成されて形成されたものではないので本発明の如き効果を発揮出来ない。

<実施例>

以下実施例により本発明を具体的に説明する。
実施例1、比較例1

第4図のアリアレグ製造装置に第5図の様な溝加工を施した溝付きロールを使用して炭素繊維(引張強度360kg/mm²、24ton/mm²、12000フィラメント)と250℃硬化型エポキシ樹脂を塗工したシリコン両面離型紙により賦型処理を施し、繊維目付150g/m²、樹脂含有率35wt%目標のUDアリアレグを作成した。又、比較のために溝付ロールのニップを開き溝賦型処理を施さないアリアレグも併せて作成した。両者のアリアレグ表面を光学式粗さ計(キーエース備高精度レーザー変位計LC-2000-2010)で測定した溝の深さを第1表に示す。これらアリアレグを各々第6図の様に途中脱気作業なしで100プライ積層後ナイロンバ

ツグを掛け、755 mmHg 以上の真空度で真空引きしながら第7図の様な硬化スケジュールでオートクレーブ成形を行つた。成形物を各々第8図の様にa-a'面、b-b'面、c-c'面、d-d'面、e-e'面の5ヶ所で切断し、切断面を研磨した後光学顕微鏡により50 μ 以上の層間ボイドの個数を数え、その結果を第1表に併せて示した。第1表中プリプレグの厚さはダイヤルゲージ式布厚計により測定した。

実施例2, 比較例2

実施例1と同様のプリプレグ製造装置を使用して、但し溝付きロールを第9図に示した様な加工を施したものに替え、実施例1と同様の炭素繊維及び250℃硬化型エポキシ樹脂を塗工しシリコン両面離型紙によつて繊維目付125 g/m²、樹脂含有率37.5 wt%目標の溝を賦型した本発明のプリプレグを作成した。又実施例2と同様にして、但し溝賦型を施さないプリプレグを比較として作成した。これらプリプレグを各々±45℃に積層後10 ϕ の鉄製マンドレ

ルに3プライ巻付け、その上に厚さ30 μ 、巾15mmのポリプロピレンフィルムテープを張力4kg/巾で巻いて130℃で1時間熱処理して長さ500mmのパイプを成形した。これらパイプを長手方向に100mm毎に4ヶ所で切断し、その断面を研磨した後光学顕微鏡で30 μ 以上の層間ボイドの個数を数えた。その結果を第1表に示した。

第 1 表

No	繊維目付 (g/m ²)	樹脂含有率 (wt%)	プリプレグ 厚さ 1プライ (μ)	溝深さ (μ)	層間ボイド観察結果 (ヶ)						判定
					a-a' 面	b-b' 面	c-c' 面	d-d' 面	e-e' 面	計	
実施例1	150.5	34.9	183	63	0	0	0	0	0	0	○
比較例1	150.1	35.0	168	13*	0	1	9	6	3	19	×
実施例2	126.0	37.1	161	45	0	0	0	0	0	0	○
比較例2	126.2	37.2	140	11*	0	0	0	0	0	0	×

*はプリプレグ化工程で繊維束と繊維束の間に出来る溝(溝ロールの賦型に依るものではない)の深さ

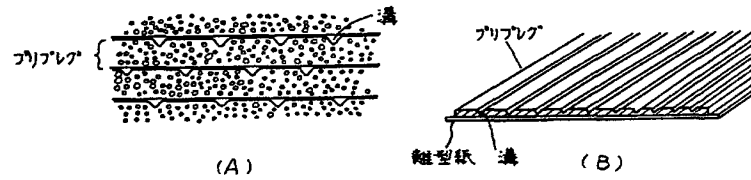
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のプリプレグの積層後の断面模式図(A)、離型紙上に担持した本発明のプリプレグの模式図(B)、第2図は従来の積層プリプレグの断面模式図、第3図は従来の積層プリプレグの空気溜りを示す模式図(A)及びその側面図(B)、第4図は本発明のプリプレグ製造用装置図を示す。ここに1は繊維束の巻出しクリール、14は予熱プレート、15は溝付きロールである。第5図は溝付きロールの側面図、第6図はプリプレグ製造用脱気装置、第7図はプリプレグ硬化時間と温度圧力のプロファイル、第8図はプリプレグの切断個所を示す模式図、第9図は別の溝付きロールの側面図を示す。

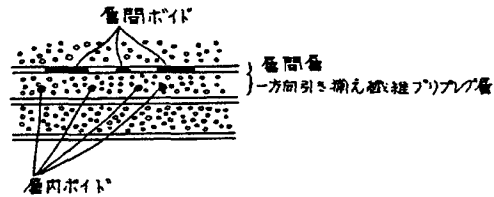
代理人 吉 澤 敏 夫



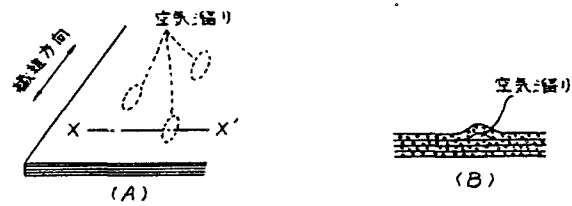
第1図



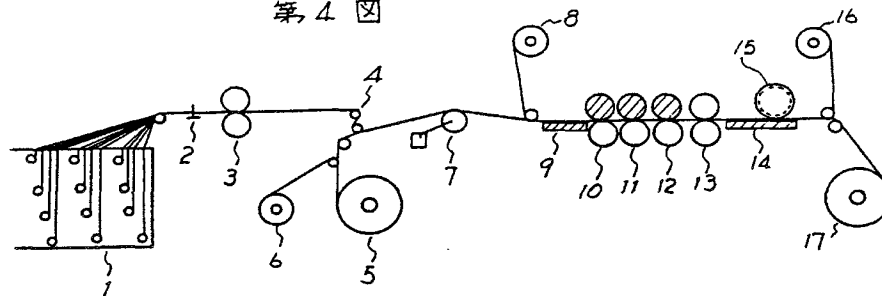
第2図



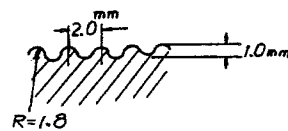
第3図



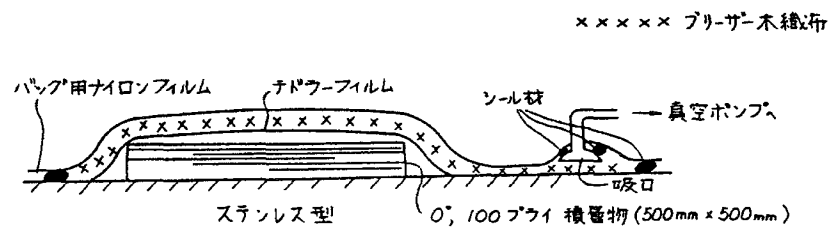
第4図



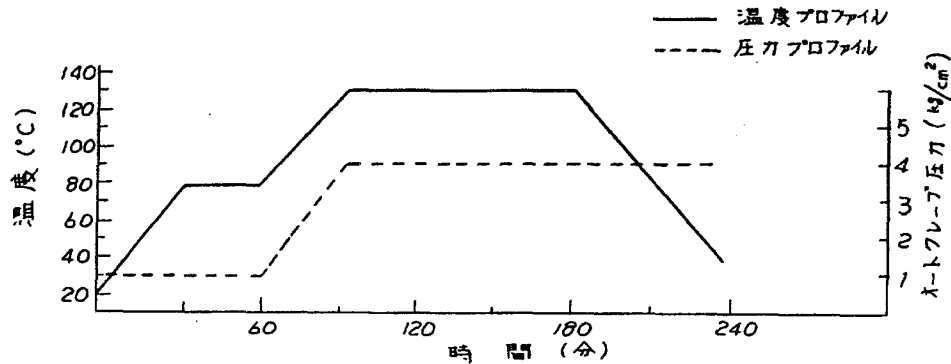
第5図



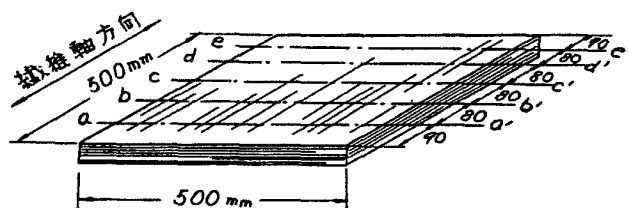
第6図



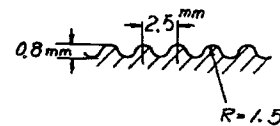
第 7 図



第 8 図



第 9 図



手続補正書 (自発)

平成2年2月 31日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1. 事件の表示

特願平1-49624号

2. 発明の名称

ブリブレッグ及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

(603) 三菱レイヨン株式会社

取締役社長 永井 彌太郎

4. 代理人

東京都中央区京橋二丁目3番19号

三菱レイヨン株式会社内

(6949) 弁理士 吉沢 敏夫

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

明細書を次のとおり補正する。

- (1) 10頁2行の「形成されて」を削除する。
- (2) 10頁9行の「24」の前に「弾性率」を挿入する。
- (3) 10頁10行の「C」を「F」に補正する。
- (4) 12頁最下行の後に次項を追加する。

「○: ボイドフリーで良好なコンポジット成形品

×: ボイドを多く含み、機械的特性の著しい低下が懸念されるコンポジット成形品」

以上

方式
審査特許庁
2.2.T

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 4 区分

【発行日】平成 9 年（1 9 9 7）2 月 4 日

【公開番号】特開平 2－2 2 7 2 1 2

【公開日】平成 2 年（1 9 9 0）9 月 1 0 日

【年通号数】公開特許公報 2－2 2 7 3

【出願番号】特願平 1－4 9 6 2 4

【国際特許分類第 6 版】

B29B 11/14

// C08J 5/24

【F I】

B29B 11/14 9350-4F

C08J 5/24 7310-4F

手続補正書



平成 8 年 2 月 2 3 日

（3）明細書の第 1 0 頁第 2 行の「形成されて形成された」を「形成された」に補正する。

以上

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 4 9 6 2 4 号

2. 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 9 号

名 称 （6 0 3）三菱レイヨン株式会社

代表者 田口 栄一

3. 補正命令の日付

自発

4. 補正により増加する請求項の数

4

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

（1）特許請求の範囲を別紙のように補正する。

（2）明細書の第 9 頁第 1 8 行の「又」を「しかし」に補正する。

別紙

補正した特許請求の範囲

1. 少なくとも片面の表面に長手方向に連続して配列した複数の溝部を有する一方引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグ、
2. 溝の深さがプリプレグ厚みの15～70%である請求項1記載の一方引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグ、
3. 溝の巾が0.2～2mmである請求項1または2記載の一方引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグ、
4. 周方向に連続する多数の凸部を有するロールにより、一方引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグ表面に、長手方向に連続して配列した複数の溝を賦型することを特徴とする請求項1記載の一方引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグの製造法、
5. 溝の賦型を周方向に連続する多数の凸部を有するロールとそれに対向する35～85℃のプレートの間で行う請求項4記載の一方引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグの製造法、
6. 一方引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグ表面に、長手方向に連続して配列した複数の溝部を有する加工紙を重ね、加圧して長手方向に連続して配列した複数の溝を賦型することを特徴とする請求項1記載の一方引揃え繊維強化熱硬化型樹脂プリプレグの製造法、